(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2002 年7 月4 日 (04.07.2002)

(10) 国際公開番号 WO 02/051769 A1

(SUZUKI, Ryo) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市

華川町臼場187番地4 株式会社 日鉱マテリアルズ磯

(51) 国際特許分類?:

(72) 発明者; および

原工場内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/08044

C04B 35/00

(22) 国際出願日:

2001年9月17日(17.09.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(74) 代理人: 弁理士 小越 勇(OGOSHI, Isamu); 〒105-0003 東京都港区西新橋三丁目4番1号 西新橋佐藤ピ ル7階 テックロー特許法律事務所 Tokyo (JP).

(75) 発明者/出顧人 (米国についてのみ): 鈴木

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願 2000-394263

添付公開書類:

国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS COMPNAY, LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁 目10番1号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXIDE SINTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

2000年12月26日(26.12.2000)

(54) 発明の名称: 酸化物焼結体及びその製造方法

(57) Abstract: An oxide sinter having a perovskite structure represented by the chemical formula MRuO₃ (wherein M is at least one of calcium, strontium, and barium), characterized in that the total content of the alkali metals, including sodium and potassium, iron, nickel, cobalt, chromium, copper, and aluminum in the sinter is 100 ppm or lower, the uranium content and thorium content therein each is 10 ppb or lower, and the sinter has a relative density of 90% or higher. The oxide sinter, having a perovskite structure represented by the chemical formula MRuO₁ (wherein M is at least one of calcium, strontium, and barium), is obtained through sintering from an MRuO3 sintering material highly purified to 4 N or higher. The sintering can be conducted at a lower temperature. The sinter can have a high-density.

(57) 要約:

本発明は、Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、C u、Alの含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10 ppb以下であり、かつ相対密度が90%以上であることを特徴とするMRuO 3(M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロプスカ イト構造を有する酸化物焼結体に関するものであり、4N以上に高純度精製した MR u O₃焼結体原料を使用し、より低温での焼結が可能であり、かつ高密度焼 結体を得ることができる $MRuO_3$ (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以 上)の化学式で表されるペロプスカイト構造を有する酸化物焼結体及びその製造 方法を提供する。

WO 02/051769 A1

1

明 細 書

酸化物焼結体及びその製造方法

5

10

20

25

技術分野

この発明は、4N以上の純度を持ちかつ90%以上の相対密度を有するスパッタリングターゲットに好適な高純度及び高密度Ru系酸化物焼結体及びその製造方法に関し、特に高誘電体あるいは強誘電体薄膜メモリー用電極材を形成する際に、スパッタリングターゲットとしてパーティクルの発生が少なく、均一性に優れた薄膜を形成できる極めて優れたRu系酸化物焼結体及びその製造方法に関する。

技術背景

今日、DRAM、FRAM等のメモリー材としてBSTやPZTの強誘電体薄膜 15 の開発が活発に行われているが、この誘電体薄膜で大きな問題となるのが、膜の疲 労特性とデータの保持の特性である。

一般に、誘電体メモリー材は基板上のSiO₂上に設けた強誘電体薄膜の電極材としては白金電極が使用されている。しかし、この白金電極はそれ自体がもつ触媒効果により、デバイスプロセス中での水素処理による強誘電体薄膜の水素劣化あるいは電極側への酸素欠陥の局在に起因する疲労劣化という問題があり、上記の特性が十分に得られないという問題がある。

このため、白金電極に替わるものとして、Ru系酸化物焼結体に関心が集まっている。このようなRu系酸化物焼結体(例えばSrRuO $_3$)から得られた電極材は、バルク抵抗率が $10^{-5}\Omega$ ・m以下であり優れた電極材となる可能性をもつものである。

ところが、Ru系酸化物焼結体、すなわちMRuO₃ (M:Ca、Sr、Ba のいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物は 難焼結体であり、通常の常圧焼結法で得られる密度は70%以下である。

一般に、薄膜を形成する場合には、通常Ru系酸化物焼結体ターゲットをスパッ

タリングすることによって形成されるが、このような低密度のMR u O₃焼結体を ターゲットに機械加工すると、歩留りが極めて悪くなり、またこのターゲットを 使用してスパッタリングするとパーティクルの発生が非常に多くなり、良好な薄 膜の形成が行われない。

したがって、電極材としての特性に優れていても、それを薄膜電極として使用する場合には膜の均一性や表面モフォロジー性が悪いという大きな問題を生じた。このため、MRuO3の高密度化を目途に焼結条件の工夫がなされているが、密度を十分に上げるに至っていないのが現状である。例えば、高密度化には加圧焼結法が有効であるが、ホットプレスで一般に使用されているグラファイトダイスを使用すると、ダイスとMRuO3が反応してMRuO3が還元され目的とするMRuO3焼結体が得られない。また、ダイスの消耗が激しいという問題も発生した。

一方、信頼性のある半導体としての動作性能を保証するためには、スパッタリング後に形成される上記のような材料中に半導体デバイスに対して有害である不純物を極力低減させることが重要である。

すなわち、

15

- (1) Na、K等のアルカリ金属元素
- (2) U、Th等の放射性元素
- (3) Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの遷移金属等の属元素
- 20 を極力減少させ、4Nすなわち99.99% (重量)以上の純度をもつことが望ま しい。なお、本明細書中で使用する%、ppm、ppbは全て重量%、重量ppm、 重量ppbを示す。

上記不純物であるNa、K等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動し MOS-LSI界面特性の劣化の原因となり、U、Th等の放射性元素は該元素より放出するα線によって素子のソフトエラーの原因となり、さらに不純物として含有されるFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの遷移金属等の属元素は界面接合部のトラブルの原因となることが分かっている。

発明の開示

本発明は、有害物質を極力低減させるとともに、焼結方法の改善を図るものであり、 $4\,\mathrm{N}$ 以上に高純度精製した $\mathrm{MR}\,\mathrm{u}\,\mathrm{O}_3$ 焼結体原料を使用し、より低温での焼結が可能であり、かつ高密度焼結体を得ることができる $\mathrm{MR}\,\mathrm{u}\,\mathrm{O}_3$ ($\mathrm{M}:\mathrm{Ca}$ 、 $\mathrm{S}\,\mathrm{r}$ 、 Ba のいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体及びその製造方法を提供するものである。

本発明は、

- 1. Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下で5pp あり、かつ相対密度が90%以上であることを特徴とする5pp とするMRuO3pp (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロプスカイト構造を有する酸化物焼結体
 - 2. 相対密度が95%以上であることを特徴とする上記1記載の酸化物焼結体。
- 3. Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Al の含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下であり、相対密度が90%以上である $MRuO_3$ (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物粉を加圧焼結する際、 Al_2O_3 若しくは ZrO_2 等の酸化物又は Si_3N_4 、Ru、Pt、Ir、Co、Niで被覆したダイスを用いて焼結することを特徴とする酸化物焼
- 20 結体の製造方法
 - 4. 相対密度が95%以上であることを特徴とする上記2記載の酸化物焼結体の製造方法。
 - 5. 焼結温度1200~1400° Cで焼結することを特徴とする上記3又は4に記載の酸化物焼結体の製造方法
- 25 6. ホットプレスにより加圧力200kg/cm²以上で加圧焼結することを特徴とする上記3~5のそれぞれに記載の酸化物焼結体の製造方法。 を提供するものである。

. 5

20

発明の実施の形態

 $MRuO_3$ (M: Ca、Sr、Ba のいずれか一種以上) の化学式で表されるペロプスカイト構造を有する酸化物粉末を製造するには、4N以上の高純度精製した $SrCO_3$ 粉、 $CaCO_3$ 粉、 $BaCO_3$ 粉及び RuO_2 粉を用いる。

これらの粉末の高純度化には例えば、 $SrCO_3$ 粉、 $CaCO_3$ 粉、 $BaCO_3$ 粉の場合は硝酸塩水溶液からの再結晶法により、また RuO_2 粉の場合は気相精製法により行う。この高純度化により、Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、<math>Ni、Co、Cr、Cu 、Al の含有量が総計で100 p p m以下、U、Th 等の放射性元素の各元素の含有量が10 p p b以下を達成することができる。

10 焼結に際しては、ホットプレスを使用し、焼結温度1200~1400°Cで 焼結することが望ましい。なお、酸化物粉の比表面積が大きい程、より低温での 焼結が可能であり、ダイスとの反応を抑制し高温で焼結した場合と同程度の高密 度焼結体を得ることができる。

さらに、高温での焼結に使用されているグラファイトダイスと $MRuO_3$ との 反応を抑制するために、 Al_2O_3 若しくは ZrO_2 等の酸化物又は Si_3N_4 、Ru、Pt、Ir、Co、Niで被覆したダイスを用いて焼結を行う。

この焼結条件は重要である。従来は上記のようなグラファイトダイスとMR u O_3 との反応を抑制するために1000° C以下の温度で焼結をせざるを得なかった。したがって、十分に密度が上がらずターゲットへの機械加工又はターゲットのスパッタリング中に割れが入ることがあり、歩留りを著しく下げていたのであるが、上記の焼結工程の改善により、相対密度90%以上、さらには95%以上を達成することができ、抗折力を著しく高めることができた。

これによって、ターゲットへの機械加工又はターゲットの取扱いで割れが発生 することがなく、歩留りは著しく向上した。しかもスパッタリング後の薄膜は均 一性に優れ、誘電体薄膜メモリー用電極材として極めて優れた特性の薄膜を得る ことができた。

実施例及び比較例

次に、実施例に基づいて本発明を説明する。実施例は発明を容易に理解するためのものであり、これによって本発明を制限されるものではない。すなわち、本発明は本発明の技術思想に基づく他の実施例及び変形を包含するものである。

5 (実施例1)

4 N以上の高純度精製した $SrCO_3$ 粉及び RuO_2 粉を用いてSr:Ru=1:1 (モル比) となるように秤量し湿式混合した後、900°Cで10時間大気中で熱合成することにより、 $SrRuO_3$ 単相粉末を得た。

次に、この $SrRuO_3$ 単相粉末を部分安定化ジルコニアで被覆したグラファイ 10 トダイスを用いて、1200° C、1300° C、1400° Cの各温度で300 k g / c m 2 、 2 時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。

この結果、得られた焼結体は表面近傍に若干の還元層が認められたが、割れやクラックの発生の無い焼結体が得られた。これらの相対密度は、下記表1に示すようにいずれも90%以上であり、また 1400° Cの常圧焼結で作製した相対密度58%焼結体の抗折力76 k g/c m 2 の4倍近い強度となった。

さらに、4端針法で測定したバルク比抵抗は $300\mu\Omega$ cm以下となり、常圧焼結法で作製したものより $100\mu\Omega$ cm以上低くなった。

(実施例2)

15

ホットプレス条件を 1400° C、 $200 k g / c m^2$ とした以外は実施例1と 20 同条件で作製した焼結体の特性は、同様に表1に示すように相対密度91%、抗折 カ $277 k g / c m^2$ であり、良好な焼結体が得られた。

(実施例3)

4 N以上の高純度精製した $CaCO_3$ 粉及 $\overline{U}RuO_2$ 粉を用いてCa:Ru=1:1(モル比)となるように秤量し湿式混合した後、 800° Cで10 時間大気 中で熱合成することにより、 $CaRuO_3$ 単相粉末を得た。

次に、この $CaRuO_3$ 単相粉末を部分安定化ジルコニアで被覆したグラファイトダイスを用い、1400° $Cで300kg/cm^2$ 、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。

同様に表1に示すように、得られた焼 結体の相対密度は97%となり、また、 抗折力、比抵抗とも良好であった。

(実施例4)

 $4\,\mathrm{N}$ 以上の高純度精製した $\mathrm{B}\,\mathrm{a}\,\mathrm{C}\,\mathrm{O}_3$ 粉及 $\mathrm{U}\,\mathrm{C}\,\mathrm{O}_2$ 粉を用いて $\mathrm{B}\,\mathrm{a}:\mathrm{R}\,\mathrm{u}=$ 1:1 (モル比) となるように 秤量し湿式混合した後、 $1\,0\,5\,0^\circ$ Cで $1\,0$ 時間大気中で熱合成することにより、 $\mathrm{B}\,\mathrm{a}\,\mathrm{R}\,\mathrm{u}\,\mathrm{O}_3$ 単相粉末を得た。

次に、この $BaRuO_3$ 単相粉末を部分安定化ジルコニアで被覆したグラファイトダイスを用い、 1400° Cで $300kg/cm^2$ 、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンガス雰囲気中で行った。

10 同様に表1に示すように、得られた焼結体の相対密度は93%となり、また、抗 折力、比抵抗とも良好であった。

(比較例1)

15

実施例1と同条件で合成したS r CO $_3$ 粉を1 5 0 0 k g / c m^2 で成形した後、大気中1 4 0 0 $^{\circ}$ C で1 0 時間の常圧焼結を行った。これは本発明の焼成圧力の範囲外である。

得られた焼結体の相対密度は5.8%であり、ほとんど焼結が進行していなかった。また、表1に示すように、抗折力も7.6 k g / c m 2 と低く、ターゲット加工に耐えるものではなかった。

(比較例2)

20 実施例1と同条件で合成した $SrRuO_3$ 粉を1000°C及び1100°Cの温度で、 $300kg/cm^2$ 、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンカス雰囲気中で行った。これらの焼成温度は本発明の温度範囲外である。

表1に示すように、得られた焼結体の相対密度は80%以下であり、実施例1 で得られた焼結体の抗折力の1/2以下であった。

25 (比較例3)

実施例1と同条件で合成した $SrRuO_3$ 粉を $1400°C、100kg/cm^2、2時間保持のホットプレス焼成をアルゴンカス雰囲気中で行った。この焼成圧力は本発明の範囲外である。表<math>1$ に示すように、得られた焼結体の相対密度は80%で、抗折力も実施例1で得られた焼結体の約1/2程度であった。

表1

実施例及び比較例の焼成条件と焼結体特性一覧

	焼成温度	焼成圧力	相対	抗折力	比抵抗	判定
	(° C)	(k g/	密度	(k g/	(μΩ	į
		c m ²)		$c m^2$)	cm)	
,	1200	300	9 2	300	300	0
実施例1	1300	300	9 4	305	255	0
	1400	300	9 6	300	260	0
実施例2	1400	200	9 1	277	3 1 0	0
実施例3	1400	300	9 7	350	330	0
実施例4	1400	300	9 3	290	260	0
比較例1	1400	0	5 8	7 6	460	×
比較例2	1000	300	6 2	8 0	420	×
	1100	300	7 8	150	380	×
比較例3	1400	100	8 0	155	3 3 0	×

○は相対密度、抗折力、比抵抗いずれも良好であり、×はそれらが 不良な焼結体を意味する。

発明の効果

5

本発明の高純度及び高密度Ru系酸化物焼結体は4N以上の純度を持ち、かつ 90%以上の相対密度を有し、抗折力が高いという著しい特徴があり、スパッタリ ングターゲットへの機械加工中に割れ等の発生がなく、歩留りを向上させることが できる該ターゲットの製造に好適なRu系酸化物焼結体を得ることができるという優れた効果を有する。

請求の範囲

- Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの含有量が総計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下であり、かつ相対密度が90%以上であることを特徴とするMRuO₃ (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロブスカイト構造を有する酸化物焼結体。
- 2. 相対密度が95%以上であることを特徴とする請求の範囲1に記載の酸化物焼 10 結体。
 - 3. Na、Kなどのアルカリ金属元素及びFe、Ni、Co、Cr、Cu、Alの含有量が給計で100ppm以下、U、Thの各元素の含有量が10ppb以下であり、相対密度が90%以上である $MRuO_3$ (M:Ca、Sr、Baのいずれか一種以上)の化学式で表されるペロプスカイト構造を有する酸化物粉を加
- 15 圧焼結する際、 Al_2O_3 若しくは ZrO_2 等の酸化物又は Si_3N_4 、Ru、Pt、Ir、Co、Niで被覆したダイスを用いて加圧焼結することを特徴とする酸化物焼結体の製造方法。
 - 4. 相対密度が95%以上であることを特徴とする請求の範囲3に記載の酸化物焼結体の製造方法。
- 20 5. 焼結温度1200~1400° Cで焼結することを特徴とする請求の範囲3又は4に記載の酸化物焼結体の製造方法。
 - 6. ホットプレスにより加圧力 $200 \, \mathrm{k} \, \mathrm{g} / \mathrm{cm}^2$ 以上で加圧焼結することを特徴とする請求の範囲 $3 \sim 5$ のそれぞれに記載の酸化物焼結体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C04B35/00								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
	SSEARCHED							
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C04B35/00-35/84								
Documentat	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched							
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001								
Electronic d	ata base consulted during the international search (nam	ne of data base and, who	ere practicable, sea	rch terms used)				
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT							
Category*	Citation of document, with indication, where a	nt passages	Relevant to claim No.					
Y	JP 2000-128638 A (Kyocera Corp. 09 May, 2000 (09.05.00),	oration),		1,2				
	Claims (Family: none)		<u> </u>					
Y	JP 2000-1774 A (Japan Energy Co 07 January, 2000 (07.01.00), Claims (Family: none)	. 1,2						
À	JP 2000-128638 A (Kyocera Corpo 09 May, 2000 (09.05.00), Claims (Family: none)	3~6						
A	JP 2000-1774 A (Japan Energy Co 07 January, 2000 (07.01.00), Claims (Family: none)	3~6						
A	JP 10-330924 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims (Family: none)			3~6				
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent famil	y annex.					
"A" docume	categories of cited documents: at defining the general state of the art which is not	priority date and r	ot in conflict with the	national filing date or e application but cited to				
"B" carlier	red to be of particular relevance locument but published on or after the international filing	"X" document of parti	nciple or theory unde cular relevance; the c	laimed invention cannot be				
"L" docume	ant which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be						
special: "O" docume	reason (as specified) and referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	considered to invo	olve an inventive step e or more other such	when the document is documents, such				
. means "P" docume	ant published prior to the international filing date but later	combination being	g obvious to a person r of the same patent fi	skilled in the art				
Date of the a	ctual completion of the international search ovember, 2001 (07.11.01)	Date of mailing of the international search report 27 November, 2001 (27.11.01)						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer						
Facsimile No.		Telephone No.						

A. 発明の風する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl. 7 C04B35/00						
1 ft. C1. 004835/00						
·						
B. 調査を行った	「うった分野 最小限資料(国際特許分類(IPC))					
	C1. O4835/00-35/84					
ļ						
	外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 新案公報 1926-1996年					
日本国公開	実用新案公報 1971-2001年					
日本国登録 日本国宝用	実用新案公報 1994-2001年 新案登録公報 1996-2001年					
		endere Helman in Imperi				
国際調金(使)	用した電子データベース(データベースの名称、	、調食に使用した用語)				
·						
	a t and b to we have					
C. 関連する	ると認められる文献		関連する			
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号			
Y	JP 2000-128638 A (1, 2			
77	2000 (09. 05. 00), 51					
Y	JP 2000−1774 A (株式: 1月. 2000(07. 01. 00),		1, 2			
Α	JP 2000-128638 A (• • • • •	3~6			
	2000 (09. 05. 00), 1					
Α	JP 2000-1774 A (株式会	3~6				
۸	1月. 2000(07. 01. 00),	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	0 - 0			
Α	JP 10-330924 A (三声 1998 (15.12.98) , クレー。		3~6			
	1330 (13. 12. 30), , , , ,					
□ C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。			
* 引用文献の		の日の後に公表された文献				
IA」特に関連 もの	重のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表さ 出願と矛盾するものではなく、3				
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日の理解のために引用するもの			1			
以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられ						
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1D						
文献(理由を付す)						
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献						
国際調査を完了した日 07.11.01		国際調査報告の発送日 27.	11.01			
国際調本機能のを発してはカナル		株然庁海本党(接四本・フット)	1471222			
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP)		特許庁審査官 (権限のある職員) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A	4T 8924			
垂	郵便番号100-8915	\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\				
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3465						